

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-343406

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 L 77/00  
C 0 8 K 3/04  
3/16  
3/34  
5/3417

識別記号

F I  
C 0 8 L 77/00  
C 0 8 K 3/04  
3/16  
3/34  
5/3417

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-167796

(22)出願日 平成10年(1998)6月2日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 藤井 修

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(72)発明者 西帶野 勝家

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 清水 猛 (外3名)

(54)【発明の名称】 耐候性に優れた黒着色ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 機械的特性、外観および耐候性に優れた黒着色ポリアミド樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアミドを30~70重量部、(B) ガラス繊維、マイカ、タルク、カオリン、ワラストナイトのうちから選ばれる少なくとも1種の無機充填剤を70~30重量部、(C) 銅化合物を該銅化合物中の銅を基準として(A)に対して10~1000ppm、(D) カーボンブラックを(A)および(B)の総量100重量部に対して0.05~10重量部、および(E) 特定構造の銅フタロシアニン誘導体を(D)100重量部に対して5~100重量部含むことを特徴とする黒着色ポリアミド樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)～(E)からなるポリアミド樹脂組成物であって、(A)を30～70重量部、(B)を70～30重量部、(C)を銅化合物中の銅を基準として(A)に対して10～1000ppm、(D)を(A)および(B)の総量100重量部に対して0.05～1.0重量部、および(E)を(D)100重量部に対して5～100重量部含むことを特徴とする黒着色ポリアミド樹脂組成物。

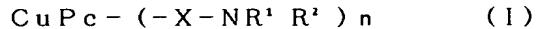
(A) ポリアミド

(B) ガラス繊維、マイカ、タルク、カオリン、ワラストナイトのうちから選ばれる少なくとも1種の無機充填剤

(C) 銅化合物

(D) カーボンブラック

(E) 下記一般式(I)および/または(II)で表される銅フタロシアニン誘導体



[式中、CuPcは置換または無置換の銅フタロシアニン残基、Xは-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、または-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOOC-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子、無置換アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アルキルアリール基、アリール基、アルコキシアルキル基または複素環残基、R<sup>1</sup>はアルキルアリール基、アリール基、アルコキシアルキル基または複素環残基を示し、しかもR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は相互に結合して置換または無置換の複素環を形成してもよい。nは1～4(平均値)を示す。]

【請求項2】 ポリアミド(A)が、(a1)結晶化温度が210°C以下で、且つそのモノマー構造単位に芳香環を含む半芳香族ポリアミド85～100重量%、および(a2)結晶化温度が210°C以下である脂肪族ポリアミド0～15重量%からなるポリアミドであることを特徴とする請求項1記載の黒着色ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 半芳香族ポリアミド(a1)が、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミンから得られるヘキサメチレンジアミド単位70～95重量%、およびイソフタル酸およびヘキサメチレンジアミンから得られるヘキサメチレンイソフタラミド単位5～30重量%から構成される半芳香族ポリアミドであることを特徴とする請求項2記載の黒着色ポリアミド樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、初期外観に優れ、金属代替が可能な機械的物性を有し、且つ屋外、特に降雨に曝される使用条件下でも、黒色の退色が少ない成形品を得ることができる黒着色ポリアミド樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリアミド樹脂は、機械的および熱的性質並びに耐油性に優れているため、自動車や電気・電子製品等の部品に広く用いられている。また、ポリアミドにガラス繊維を配合した強化ポリアミド樹脂は、機械的特性、耐熱性、耐薬品性等が大きく向上することにより、従来金属製であった部品を、軽量化および工程の合理化等の観点から代替することも可能となり、近年積極的に検討が進められている。

10 10 【0003】 特に屋外の用途に利用される場合には黒色の着色成形品の形で利用されることが多い。その為、最も安価に、かつ容易に耐候性を改善する手段としてカーボンブラックを添加することが行われている。しかしながら、カーボンブラック単独では、特に高濃度にガラス繊維等の無機充填剤を配合したポリアミド樹脂の場合には、それを用いて得られる成形品の表面に無機充填剤が露出しやすい欠点がある。このため、アジン系染料、や銅フタロシアニン系染料等の有機染料単独またはカーボンブラックとの併用による利用も盛んに検討されている。

20 20 【0004】 例えば、ポリアミド樹脂にカーボンブラックとニグロシンを配合した成形用配合物(特公昭60-43379号公報)や、繊維強化したポリアミド樹脂を黒着色し成形品の外観性を高めた例としては、ポリアミドとガラス繊維、カーボンブラック、およびニグロシンからなる強化良外観黒色ポリアミド樹脂組成物(特開平4-370148号公報)などが提案されている。しかしながら、ニグロシンなどのアジン系染料を用いた黒着色成形品は屋外、特に降雨に曝される条件で使用する際には、その表面にクラックが発生し、退色が進み、著しく白化してしまうという問題点があった。特にガラス繊維等の無機充填剤を高濃度に配合した場合にはガラス繊維等の無機充填剤の浮き出しも顕著となり、金属製品の代替化として強化ポリアミド樹脂を利用した成形品を使用する場合には大きな問題点であった。

30 30 【0005】 また、韌性改善の目的で、銅フタロシアニン系染料とカーボンブラックを用いる方法としては特公平6-35541号公報や特公平6-35540号公報に開示されている。しかしながら、これら銅フタロシアニン系染料とカーボンブラックによる黒着色においては、無機充填剤で強化されたポリアミド樹脂組成物における成形品外観や耐候性の改良に対して何ら示唆されておらず、成形品外観と耐候性を同時に満足することはできなかった。

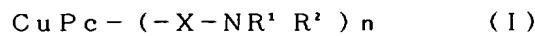
40 40 【0006】 【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、屋外、特に降雨に曝される使用条件下でも、黒色の退色が少なく成形品外観に優れたポリアミド樹脂組成物を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題に対して鋭意検討した結果、黒着色された無機充填剤強化のポリアミド樹脂において、銅化合物とホスファイト型化合物を特定量配合し、かつ、カーボンブラックと特定の銅フタロシアニン誘導体で黒着色することで、屋外、特に降雨に曝される使用条件下でも黒色の退色が少なく、外観の優れた成形品を得ることが出来るポリアミド樹脂組成物を見出し、本発明に至った。

【0008】すなわち、本発明の第一は、(A)ポリアミドを30～70重量部、(B)ガラス繊維、マイカ、タルク、カオリン、ワラストナイトのうちから選ばれる少なくとも1種の無機充填剤を70～30重量部、

(C)銅化合物を該銅化合物中の銅を基準として(A)に対して10～1000ppm、(D)カーボンブラックを(A)および(B)の総量100重量部に対して0.05～10重量部、および(E)一般式(I)および/または(II)で表される銅フタロシアニン誘導体を(D)100重量部に対して5～100重量部含むことを特徴とする黒着色ポリアミド樹脂組成物に関する。



【式中、CuPcは置換または無置換の銅フタロシアニン残基、Xは-CH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>、-COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-または-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ独立に水素原子、無置換アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アルキルアリール基、アリール基、アルコキシアルキル基または複素環残基、R<sup>4</sup>はアルキルアリール基、アリール基、アルコキシアルキル基または複素環残基を示し、しかもR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は相互に結合して置換または無置換の複素環を形成してもよい。nは1～4(平均値)を示す。】

【0009】本発明の第二は、ポリアミド(A)が、(a1)結晶化温度が210°C以下で、且つそのモノマー構造単位に芳香環を含む半芳香族ポリアミド85～100重量%、および(a2)結晶化温度が210°C以下である脂肪族ポリアミド0～15重量%からなるポリアミドであることを特徴とする本発明の第一に記載の黒着色ポリアミド樹脂組成物に関する。本発明の第三は、半芳香族ポリアミド(a1)が、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミンから得られるヘキサメチレンアジパミド単位70～95重量%、およびイソフタル酸およびヘキサメチレンジアミンから得られるヘキサメチレンイソフタラミド単位5～30重量%から構成される半芳香族ポリアミドであることを特徴とする本発明の第二に記載の黒着色ポリアミド樹脂組成物に関する。

【0010】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に用いられるポリアミド(A)は特に限定はないが、例えば、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド11、ポリアミド1

2、ポリアミド46、ポリアミドMXD6、テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンを重合してなるポリアミド(以下ポリアミド6T)、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸を重合してなるポリアミド(以下ポリアミド6I)などのホモポリマーの単独または、これらのブレンド物等が挙げられる。また、上記ポリアミドを成分とした共重合体単独または、該共重合体同士のブレンド、共重合体とホモポリマーのブレンド物等を用いることができる。

10 【0011】より好ましくはポリアミド(A)は、(a1)結晶化温度が210°C以下で、且つそのモノマー構造単位に芳香環を含む半芳香族ポリアミド85～100重量%、および(a2)結晶化温度が210°C以下で、且つそのモノマー構造単位に芳香環を含まない脂肪族ポリアミド0～15重量%からなるポリアミドである。該ポリアミドは、特に無機充填剤の配合量が多い場合においても、外観の良好な成形品を得ることができる。本発明に用いられるポリアミドの結晶化温度は、JIS-K-7121に準じ、DSCを用いて、融点+20°Cの温度で5分保持した後、20°C/分の降温速度で測定した結晶化ピークトップ温度をいう。本発明の(a1)結晶化温度が210°C以下で、且つそのモノマー構造単位に芳香環を含む半芳香族ポリアミドについてさらに詳しく以下に説明する。

20 【0012】結晶化温度が210°C以下で芳香環をそのモノマー構造単位に含む半芳香族ポリアミドとしては、例えばテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとから得られるヘキサメチレンテレフタラミド単位(以下6T成分と記す)、イソフタル酸およびヘキサメチレンジアミンから得られるヘキサメチレンイソフタラミド単位(以下6I成分と記す)、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるメタキシリレンアジパミド単位(以下MXD6成分と記す)から選ばれた少なくとも1つを含む半芳香族ポリアミド、および前記6T成分、6I成分、およびMXD6成分から選ばれた少なくとも1つと、アジピン酸およびヘキサメチレンジアミンから得られるヘキサメチレンアジパミド単位(以下66成分と記す)との共重合体であり、各単位の単独重合体および/または共重合体とのブレンドでもよい。

30 【0013】本発明において特に好ましい半芳香族ポリアミド(a1)としては、66成分が70～95重量%、および6I成分が5～30重量%の範囲であるポリアミド66/6I共重合体であり、特に好ましいのは66成分が72～93重量%、6I成分が7～28重量%の範囲である共重合体である。6I成分が5重量%より少ないと、吸水後の実使用下において強度剛性が低下し、また成形時の成形収縮率が大きく反り変形等の問題が生じる。特に、大型の成形品になればなるほどわずかな樹脂の成形収縮率の差で成形品全体が大きく反り、その問題は大きくなる。6I成分が30重量%より多いと、水に

よる温度調節のされた100°C以下の温度にある金型を使って成形した場合等、無機充填剤が成形品表面上に浮き上がりやすくなり十分表面光沢性の満足された成形品が得られなくなる。更に、金型内で十分冷却時間を取りなければ成形品が金型から離型しなくなり、生産性が悪くなる。

【0014】次に結晶化温度が210°C以下の脂肪族ポリアミド(a2)について説明する。これらの例としては、ポリアミド6、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド66/6共重合体、またはこれらのブレンド物等GA挙げられる。本発明において使用するポリアミド(A)中には前記脂肪族ポリアミド(a2)を0~15重量%含有することができる。15重量%を超える場合には、機械的物性が低下し、更に降雨を伴う耐候性での黒退色が著しく好ましくない。

【0015】本発明に用いるポリアミドを製造する方法としては、例えばアジピン酸、イソフタル酸とヘキサメチレンジアミンの塩から溶融重合法、固相重合法、塊状重合法、溶液重合法、またはこれらを組み合わせた方法等、種々の重縮合を行うことができる方法が利用できる。また、アジピン酸クロライド、イソフタル酸クロライドとヘキサメチレンジアミンから溶液重合、界面重合等の方法によっても得ることができる。これらの中で好ましくは、溶融重合もしくは溶融重合と固相重合の組み合わせによる方法が経済的にも好ましい。

【0016】本発明に用いるポリアミドの分子量は、硫酸溶液粘度 $\eta_r$  (ポリマー1gに対して95.5%硫酸100m1、25°C測定)で1.5~3.5、好ましくは1.8~3.0、更に好ましくは2.0~2.8の範囲である。 $\eta_r$ が1.5より低いと樹脂組成物が脆くなり、更に、成形時にシリンダーのノズル先端からのドローリングが激しくなり成形できなくなる。また $\eta_r$ が3.5より高いと樹脂の溶融粘度が高くなり過ぎて成形時に金型のデザインによっては、部分的に無機充填剤の浮き上がりが見られ表面光沢性が低下し好ましくない。ポリアミド(A)の配合量としては30~70重量部の範囲であり、好ましくは35~67重量部である。30重量部より配合量が少ない場合には樹脂の流動性が悪くなり薄肉部への樹脂の充填が困難となるばかりでなく、表面光沢性の良い成形品を得ることが困難となる。又、70重量部より多いと金属代替可能な外装材料として強度剛性が不足する。

【0017】本発明に用いられる無機充填剤(B)は、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、タルク、カオリン、ワラストナイトのうちから選ばれる少なくとも1種の無機充填剤であり、ガラス繊維とマイカ、ガラス繊維とカオリンまたは焼成カオリン、ガラス繊維とワラストナイトのように併用して用いることもできる。中でもガラス繊維が好ましい。ガラス繊維は、通常熱可塑性樹脂に使用されているものを使うことができ、繊維径や長さに特に

制限はなく、例えば直径が5~25μのチョップドストランド、ローピング、ミルドファイバーのいずれを使用しても良い。チョップドストランドを用いる場合には、その長さが0.1から6mmの範囲で適宜選択して用いることができる。

【0018】無機充填剤は、その表面に通常公知のシラン系カップリング剤を付着させたものを用いても良い。例えばヤーアミノプロビルトリメトキシシラン、ヤーアミノプロビルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-ヤーアミノプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ヤーグリシドキシプロビルトリメトキシシランなどが利用できる。無機充填剤の配合量としては30~70重量部であり、好ましくは33~65重量部である。30重量部より配合量が少ない場合には金属代替可能な材料として強度剛性が不足する。又、70重量部より多いと樹脂の流動性が悪くなり薄肉部への樹脂の充填が困難となるばかりでなく、表面光沢性の良い成形品を得ることが困難となる。

【0019】本発明で用いる銅化合物(C)としては、20 塩化銅、臭化銅、フッ化銅、ヨウ化銅、チオシアソ酸銅、硝酸銅、酢酸銅、ナフテン酸銅、カブリン酸銅、ラウリン酸銅、ステアリン酸銅、アセチルアセトン銅、酸化銅(I)、および酸化銅(II)などが例示できるが、これらの中では特にハロゲン化銅、酢酸銅が好適に使用できる。上記銅化合物の添加量はポリアミドに対して、銅化合物を銅化合物中の銅を基準として10~1000ppm、好ましくは50~800ppmである。添加量が10ppm未満に場合には耐候性改良の効果が充分に得られず、また添加量が1000ppmを超える場合には耐候性改良効果が飽和してしまうとともに、金属に対する腐食、例えば重合反応器、押出機、成形機等の金属腐食、成形品内にインサートされた金属の腐食が起り易くなる。

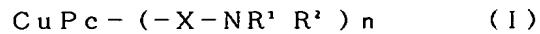
【0020】また、本発明において銅化合物(C)は、ヨウ素化合物と併用して用いることが好ましい。ヨウ素化合物としては、例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化アンモニウムなどが例示でき、ヨウ素単体でも良い。好ましくは、ヨウ化カリウムである。ヨウ素化合物の配合量としては、ポリアミドに対してヨウ素元素と銅元素のグラム原子比率([ヨウ素]/

[銅])が5~30の範囲、好ましくは10~25の範囲である。5より小さくなると十分な耐候性改善効果がえられず、30より大きくなると金属に対する腐食、例えば重合反応器、押出機、成形機等の金属腐食、成形品内にインサートされた金属の腐食が起り易くなる。

【0021】本発明で用いるカーボンブラック(D)は、特に限定されるものではないが、例えば、平均粒径が10μm~40μmの範囲、比表面積が50~300m<sup>2</sup>/g(BET吸着法)の範囲、吸油量(ジブチルフタレートを用いた測定値)が50cc/100g~15

0cc/100gの範囲であるものが使用できる。本発明において、カーボンブラックの添加量は、(A)および(B)の総量100重量部に対し、0.05~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。添加量が上記0.05重量部未満であると耐候性の改良効果が充分発揮されず、また添加量が上記10重量部を超えると強度、剛性等を損ねることとなり好ましくない。

【0022】本発明で用いる銅フタロシアニン誘導体(E)は、下記一般式(I)または(II)で表される銅フタロシアニン誘導体である。



[式中、CuPcは置換または無置換の銅フタロシアニン残基、Xは-CH<sub>2</sub>、-、-CH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>、-COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-または-CH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>、-COO-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に水素原子、無置換アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アルキルアリール基、アリール基、アルコキシアルキル基または複素環残基、R<sup>1</sup>はアルキルアリール基、アリール基、アルコキシアルキル基または複素環残基を示し、しかもR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は相互に結合して置換または無置換の複素環を形成してもよい。nは1~4(平均値)を示す。]

【0023】本発明における銅フタロシアニン誘導体の例としては、例えば(アルキル)フタルイミドメチル銅フタロシアニン、ジアルキルアミノメチル銅フタロシアニン、(アルキル)アニリノスルファモイル銅フタロシアニン、ジアルキルアミノプロビルスルホンアミド銅フタロシアニン等が挙げられる。なかでも成形品外観の点で(アルキル)アニリノスルファモイル銅フタロシアニン、アルコキシプロビルスルホンアミド銅フタロシアニン、ジアルキルアミノプロビルスルホンアミド銅フタロシアニン等の銅フタロシアニンスルホンアミド誘導体が好ましい。

【0024】本発明で用いる銅フタロシアニン誘導体の製造方法としては、塩素原子、臭素原子、スルホン基等で置換された銅フタロシアニンあるいは無置換の銅フタロシアニンを用いて従来公知の方法により製造できる。例えば、スルホンアミド置換銅フタロシアニンを製造する方法としては、公知の方法、例えば、銅フタロシアニンをクロルスルホン酸に溶解し、ついで塩化チオニルで処理し、銅フタロシアニンスルホクロライドを得、この銅フタロシアニンスルホクロライドと各種アミンとを反応させることにより得ることができる。

【0025】本発明における銅フタロシアニン誘導体(E)の配合量は、カーボンブラック(D)100重量部に対して5~100重量部、好ましくは10~50重量部である。カーボンブラックに対する銅フタロシアニン誘導体の添加量が上記5重量部未満であると成形品表面にガラス繊維が露出し、また屋外暴露においても退色

が大きい。また、銅フタロシアニン誘導体の添加量が上記100重量部を越えても耐候性能は飽和してしまい経済的でない。

【0026】本発明の黒着色ポリアミド樹脂組成物の製造方法としては上記の(A)~(E)成分および必要に応じて用いられる各種の添加剤を混合し、混練すればよい。その際、配合、混練方法や順序には特に制限はなく、通常用いられる混合機、例えばヘンシェルミキサー、タンブラー、リボンブレンダー等で混合が行われる。混練機としては、一般に単軸または2軸の押出機が用いられる。このような押出機により、通常はまず上記本発明の樹脂組成物からなるペレットが製造され、このペレットを圧縮成形、射出成形、押出成形等により任意の形状に成形して所望の樹脂製品とすることができます。射出成形条件としては特に限定はないが、成形温度が250°C~310°Cの範囲、金型温度が40°C~120°Cの範囲で成形する方法が例示できる。

【0027】また、本発明の組成物を得るための混合順序にても特に制限はないが、①(A)、(B)、(C)、(D)および(E)を一括して混練する方法、②(A)、(B)および(C)とを溶融混練後、(D)および(E)を混練する方法等が挙げられ、また、全部を溶融混練せずに、いわゆるペレットブレンドする方法としては、③(A)の一部と(B)および(C)とを溶融混練したものと、(A)の残りと(D)および(F)とを溶融混練したものを、ペレットブレンドして加工に供する方法等が例示できる。また、予め、ポリアミド(a2)にカーボンブラックと銅フタロシアニン誘導体を高濃度で含むマスターべレットを製造しておき、これと無機充填剤配合ポリアミド樹脂とをブレンドまたは再混練して用いることもできる。

【0028】本発明のポリアミド樹脂組成物には、必要に応じ本発明の目的を損なわない範囲に於いて通常のポリアミド樹脂に添加される酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、光劣化防止剤、可塑剤、滑剤、離型剤、核剤、難燃剤等を添加することもできるし、他の熱可塑性樹脂をブレンドしても良い。本発明により得られる組成物を用いることにより、例えば、アウタードアハンドル、ホイールキャップ、ルーフレール、ドアミラーベース、ルームミラーアーム、サンルーフデフレクター、ラジエターファン、ペアリングリテナー等の自動車部品、および机および椅子の脚、座受け、肘掛け等の各種オフィス部品、更には、車椅子部品、ドアハンドル、手摺り、浴室等の握り棒、窓用ノブ、グレーティング材等工業用途および雑貨用途に利用できる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何等限定されるものではない。尚、評価方法は下記の通りである。

【銅元素およびヨウ素元素の定量】銅に関しては試料の燃焼残分を塩酸水溶液にし、ICP法によりその濃度を求め、ヨウ素に関しては試料を沸騰水抽出後イオン電極法にてその濃度を求めた。

【結晶化温度】JIS-K-7121に準じ、試料8mgを精秤し、バーキンエルマー社製DSC7を用いて、融点+20°Cの温度で5分保持した後、20°C/分の降温速度で測定した際に得られる結晶化ピークトップ温度を用いた。

【0030】【表面光沢性】東芝機械(株)社製IS150E射出成形機を用いて、シリンダー温度290°C、金型温度90°Cおよび120°Cで、充填時間が約1.5秒になるように射出圧力、および速度を適宜調整し、100×90×3mmの射出成形板を得た。この平板を用い、光沢計(HORIBA製IG320)を用いてJIS

## (A) ポリアミド

a1: 後記する重合例1で得られたポリアミド66/6I共重合体

結晶化温度 195°C

a2: 後記する重合例2で得られたポリアミド66/6I/6T共重合体

結晶化温度 195°C

a3: ポリアミドMXD6 三菱エンジニアリング樹脂(株)製;

商品名 レニー6002 結晶化温度 205°C

a4: ポリアミド66 旭化成工業(株)製;

商品名 レオナ1300 結晶化温度 225°C

a5: ポリアミド6 宇部興産(株)製;

商品名 SF1013A 結晶化温度 162°C

## 【0033】(B) 無機充填剤

b1: ガラス繊維 旭ファイバーグラス(株)社製

商品名 CS03JA416

b2: ガラス繊維 旭ファイバーグラス(株)社製

商品名 CS03FT692

b3: ワラストナイト 林化成(株)社製

※商品名 VM-8N

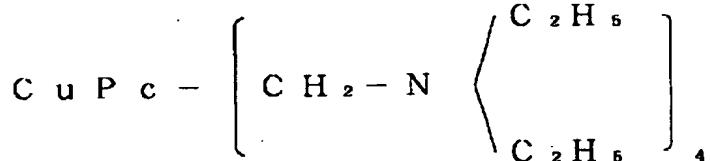
b4: 焼成カオリン エンゲルハルト社製

商品名 トランスリンク445

30 【0034】(E) 銅フタロシアニン誘導体

e1: 銅フタロシアニンスルフォンアミド誘導体

※ 【化1】

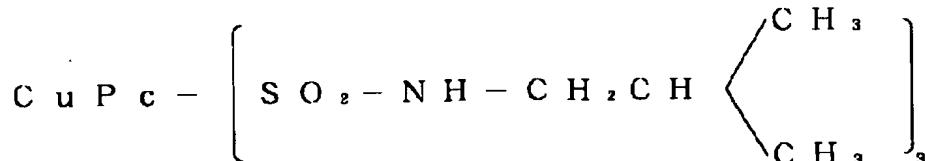


大日本インキ化学工業(株)製

e2: 銅フタロシアニンイミドメチル誘導体

★【化2】

★40



大日本インキ化学工業(株)製

【0035】【重合例1】アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩2.00kgとイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩0.50kgおよびアジ

ピン酸0.10kg、および純水2.5kgを5lのオートクレーブの中に仕込みよく攪拌した。充分窒素置換した後、攪拌しながら温度を室温から220°Cまで約1

50 時間かけて昇温した。この際、オートクレーブ内の水蒸

気による自然圧で内圧は  $18 \text{ kg/cm}^2 - G$  になるが、 $18 \text{ kg/cm}^2 - G$  以上の圧力にならないよう水を反応系外に除去しながらさらに加熱を続けた。さらに2時間後内温が  $260^\circ\text{C}$  に到達したら加熱を止め、オートクレーブの排出バルブを閉止し、約8時間かけて室温まで冷却した。冷却後オートクレーブを開け、約  $2 \text{ kg}$  のポリマーを取り出し粉碎した。得られた粉碎ポリマーを、101のエバボレーターに入れ窒素気流下、 $200^\circ\text{C}$  で10時間固相重合した。固相重合によって得られたポリアミドは、末端カルボキシル基濃度が102であり、末端アミノ基濃度は44であった。

【0036】〔重合例2〕アジピン酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩  $1.75 \text{ kg}$  とイソフタル酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩  $0.50 \text{ kg}$  とテレフタル酸とヘキサメチレンジアミンの等モル塩  $0.25 \text{ kg}$  およびアジピン酸  $0.10 \text{ kg}$ 、および純水  $2.5 \text{ kg}$  を5Lのオートクレーブの中に仕込みよく攪拌した。充分窒素置換した後、攪拌しながら温度を室温から  $220^\circ\text{C}$  まで約1時間かけて昇温した。この際、オートクレーブ内の水蒸気による自然圧で内圧は  $18 \text{ kg/cm}^2 - G$  になるが、 $18 \text{ kg/cm}^2 - G$  以上の圧力にならないよう水を反応系外に除去しながらさらに加熱を続けた。さらに2時間後内温が  $260^\circ\text{C}$  に到達したら加熱を止め、オートクレーブの排出バルブを閉止し、約8時間かけて室温まで冷却した。冷却後オートクレーブを開け、約  $2 \text{ kg}$  のポリマーを取り出し粉碎した。得られた粉碎ポリマーを、101のエバボレーターに入れ窒素気流下、 $200^\circ\text{C}$  で10時間固相重合した。固相重合によって得られたポリアミドは、末端カルボキシル基濃度が105であり、末端アミノ基濃度は38であった。

【0037】

【実施例1】ポリアミドとしてa1、銅化合物としてヨウ化銅、ヨウ化カリ、カーボンブラック（三菱化学（株）製#50）、および銅フタロシアニン誘導体としてe1を混合して、東芝機械（株）製TEM35φ2軸押出機（設定温度  $280^\circ\text{C}$ 、スクリュー回転数300 rpm）にフィードホッパーより供給し、更にサイドフィード口より無機充填剤としてb1を、それぞれ最終組成物が表1に示す組成となるよう供給し、紡口より押し出された溶融混練物をストランド状で冷却し、ベレタイズして黒着色ポリアミド樹脂組成物を得た。得られた黒着色ポリアミド樹脂組成物を評価した結果を表1に示す。

された溶融混練物をストランド状で冷却し、ベレタイズして黒着色ポリアミド樹脂組成物を得た。得られた黒着色ポリアミド樹脂組成物を評価した結果を表1に示す。

【0038】

【実施例2】ポリアミドとしてa4を85.6重量部、カーボンブラック（三菱化学（株）製#50）を12重量部、および銅フタロシアニン誘導体としてe1を2.4重量部を混合して、東芝機械（株）製TEM35φ2軸押出機（設定温度  $250^\circ\text{C}$ 、スクリュー回転数300 rpm）にフィードホッパーより供給し、黒着色用マスター パッチとした。ついで、ポリアミドとしてa1、ヨウ化銅、ヨウ化カリウム、および上記黒着色用マスター パッチを混合し、東芝機械（株）製TEM35φ2軸押出機（設定温度  $280^\circ\text{C}$ 、スクリュー回転数300 rpm）にフィードホッパーより供給し、更にサイドフィード口より無機充填剤としてb1を、それぞれ最終組成物が表1に示す組成となるよう供給し、紡口より押し出された溶融混練物をストランド状で冷却し、ベレタイズして黒着色ポリアミド樹脂組成物を得た。得られた黒着色ポリアミド樹脂組成物を評価した結果を表1に示す。

【0039】

【実施例3～8および11】ポリアミドおよび無機充填剤の種類と配合量をそれぞれ表1、2に示す組成に変更した以外は、実施例1と同様にして黒着色ポリアミド樹脂組成物を得た。得られた黒着色ポリアミド樹脂組成物を評価した結果を表1に示す。

【実施例9】銅化合物の量を表2に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様にして黒着色ポリアミド樹脂組成物を得た。得られた黒着色ポリアミド樹脂組成物を評価した結果を表2に示す。

【0040】

【実施例10】銅フタロシアニン誘導体の種類をe2とした以外は、実施例1と同様にして黒着色ポリアミド樹脂組成物を得た。実施例1～13で得られた組成物は、いずれも表面光沢性、耐候性ともに優れる結果が得られた。得られた黒着色ポリアミド樹脂組成物を評価した結果を表2に示す。

【0041】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(A)ポリアミド樹脂							
種類	a1	a1, a5	a2	a3	a1	a1	a1
配合量(重量部)	50	45. 5	50	50	40	67	50
結晶化温度(℃)	195	195	195	200	195	195	195
(B)無機充填剤の							
種類	b1	b1	b1	b1	b2	b1	b1, b4
配合量(重量部)	50	50	50	50	60	33	25, 25
(C)銅化合物							
銅濃度(ppm対(A))	100	100	100	100	100	100	100
ハロゲン/銅(モル比)	20	20	20	20	20	20	20
(D)カーボンブラック							
三堺化学 #50							
配合量(重量部対(A)+(B))	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
(E)銅フタロシアニン誘導体							
種類	e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1
配合量(重量部対(D))	20	20	20	20	20	20	20
表面光沢性							
(金型温度 90℃)	85	85	65	35	83	88	90
表面光沢性							
(金型温度 120℃)	85	85	85	90	83	88	90
耐候性(光沢保持率%)	60	60	60	55	70	80	55
耐候性(△E)	5	5	5	5	4	3	6

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
(A) ポリアミド樹脂				
種類	a1	a1	a1	a4
配合量(重量部)	60	50	50	67
結晶化温度(℃)	195	195	195	225
(B) 無機充填剤の				
種類	b3	b1	b1	b1
配合量(重量部)	40	50	50	33
(C) 銅化合物				
銅濃度(ppm対(A))	100	1000	100	100
ハロゲン/銅(モル比)	20	20	20	20
(D) カーボンブラック				
三菱化学 #50				
配合量(重量部対(A)+(B))	0.06	0.06	0.06	0.06
(E) 銅フタロシアニン誘導体				
種類	e 1	e 1	e 2	e 1
配合量(重量部対(D))	20	20	20	20
表面光沢性				
(金型温度 90℃)	80	85	70	70
表面光沢度				
(金型温度 120℃)	80	85	75	75
耐候性(光沢保持率%)	60	80	55	50
耐候性(△E)	6	2	6	3

## 【0043】

【比較例1】銅化合物およびハロゲン化合物を配合しないこと以外は実施例1と同様な組成、製造法で黒着色ポリアミド樹脂組成物を得た。得られた黒着色ポリアミド樹脂組成物を評価した結果を表3に示す。実施例1と比較し耐候性が明らかに劣る。

【比較例2】銅フタロシアニン誘導体を配合しないこと以外は実施例1と同様な組成、製造法で黒着色ポリアミド樹脂組成物を得た。得られた黒着色ポリアミド樹脂組

成物を評価した結果を表3に示す。実施例1と比較し表面光沢性、耐候性が明らかに劣る。

## 【0044】

【比較例3】銅フタロシアニン誘導体をカーボンブラック100重量部に対し200重量部配合した以外は実施例1と同様な組成、製造法で黒着色ポリアミド樹脂組成物を得た。得られた黒着色ポリアミド樹脂組成物を評価した結果を表3に示す。実施例1と比較し表面光沢性耐候性や、耐候性に大きな向上効果はなく、むしろ耐候性

は若干劣る結果であった。

【0045】

表3

\*【表3】

\*

	比較例1	比較例2	比較例3
(A)ポリアミド樹脂			
種類	a1	a1	a1
配合量(重量部)	50	50	50
結晶化温度(℃)	195	195	195
(B)無機充填剤の			
種類	b1	b1	b1
配合量(重量部)	50	50	50
(C)銅化合物			
銅濃度(ppm対(A))	—	d1	d1
ハロゲン/銅(モル比)	0	2000	2000
(D)カーボンブラック			
三菱化学 #50			
配合量(重量部対(A)+(B))	0.06	0.06	0.06
(E)銅アクリロシニン誘導体			
種類	e1	—	e1
配合量(重量部対(D))	20	0	200
表面光沢性			
(金型温度 90℃)	85	25	85
表面光沢度			
(金型温度 120℃)	85	30	85
耐候性(光沢保持率%)	45	85	45
耐候性(△E)	11	3	11

【0046】

【発明の効果】本発明の黒着色ポリアミド樹脂組成物は、従来のものに比較して優れた機械的物性、成形品外観、および耐候性を有しており、特に従来金属製品であったアウタードアハンドル、ホイールキャップ、ルーフ

レール、ドアミラーベース、ルームミラーアーム、サンルーフデフレクター、ラジエターファン、ペアリングリテナー等の自動車外装部品等においても、降雨を含む条件でも高い耐退色性および光沢保持率を有することから幅広い分野に好適に利用できる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成10年11月4日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

表1

## \*【補正内容】

【0041】

【表1】

\*

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(A)ポリアミド樹脂							
種類	a1	a1, a5	a2	a3	a1	a1	a1
配合量(重量部)	50	45, 5	50	50	40	67	50
結晶化温度(℃)	195	195	195	200	195	195	195
(B)無機充填剤の							
種類	b1	b1	b1	b1	b2	b1	b1, b4
配合量(重量部)	50	50	50	50	60	33	25, 26
(C)銅化合物							
銅濃度(ppm対(A))	100	100	100	100	100	100	100
ハロゲン/銅(モル比)	20	20	20	20	20	20	20
(D)カーボンブラック							
三井化学 #50							
配合量(重量部対(A)+(B))	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
(E)銅フタロシアニン誘導体							
種類	e1	e1	e1	e1	e1	e1	e1
配合量(重量部対(D))	20	20	20	20	20	20	20
表面光沢性							
(金型温度 90℃)	85	85	85	35	83	88	90
表面光沢性							
(金型温度 120℃)	85	85	85	90	83	88	90
耐候性(光沢保持率%)	60	60	60	55	70	80	55
耐候性(△E)	5	5	5	5	4	3	6

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0042】

【表2】

表2

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
(A) ポリアミド樹脂				
種類	a1	a1	a1	a4
配合量(重量部)	60	50	50	67
結晶化温度 (°C)	195	195	195	225
(B) 無機充填剤の				
種類	b3	b1	b1	b1
配合量(重量部)	40	50	50	33
(C) 銅化合物				
銅濃度 (ppm対(A))	100	1000	100	100
ハログン/銅(モル比)	20	20	20	20
(D) カーボンブラック				
三菱化学 #50				
配合量(重量部対(A)+(B))	0.6	0.6	0.6	0.6
(E) 銅クロムジン誘導体				
種類	e 1	e 1	e 2	e 1
配合量(重量部対(D))	20	20	20	20
表面光沢性				
(金型温度 90°C)	80	85	70	70
表面光沢度				
(金型温度 120°C)	80	85	75	75
耐光性(光沢保持率%)	60	80	55	60
耐光性 (△E)	6	2	6	3

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】

【表3】

表3

	比較例1	比較例2	比較例3
(A) ポリアミド樹脂			
種類	a1	a1	a1
配合量(重量部)	50	50	50
結晶化温度(℃)	195	195	195
(B) 無機充填剤の			
種類	b1	b1	b1
配合量(重量部)	50	50	50
(C) 銅化合物			
銅濃度(ppm対(A))	—	d1	d1
ハログン/銅(モル比)	0	2000	2000
(D) カーボンブラック			
三菱化学 #50			
配合量(重量部対(A)+(B))	0.6	0.6	0.6
(E) 銅クロムジン酸導体			
種類	e1	—	e1
配合量(重量部対(D))	20	0	200
表面光沢性			
(金型温度 90℃)	85	25	85
表面光沢度			
(金型温度 120℃)	85	30	85
耐光性(光沢保持率%)	45	85	45
耐光性(△E)	11	3	11

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 08 K 7/14

識別記号

F I

C 08 K 7/14